

金属热处理丛书

表面沉积技术

中国机械工程学会热处理学会 主编



机械工业出版社

金属热处理丛书

表面沉积技术

中国机械工程学会热处理学会 主编

王福贞 闻立时 编著

陈宝清 审校



机械工业出版社

序

热处理是机械制造中关键工艺之一，它是保证机器零件内存质量，延长服役寿命的有效方法。无论对于民用产品还是军用产品的制造，热处理都是必不可少的。因而在四化建设中起着极其重要的作用。

热处理的进步又与物理冶金和一些新技术的发展息息相关。很多热处理工艺的改进就是以物理冶金理论的新发展和一些新技术的应用为根据的。例如：根据组织性能研究的新成果，发展了一些强韧化的新工艺；由于激光、电子束的应用，发展了一些高能密度快速加热的表面改性工艺。这些知识已是许多热处理工作者感到不足的方面，需要自学加以迅速补充。

中国机械工程学会热处理学会从目前热处理行业中技术人员的普遍需要出发，由编辑出版工作委员会组织国内大专院校和科研单位及工厂具有专长的专家、学者编写了这套《金属热处理丛书》，以提高金属热处理科技人员的理论水平与技术水平，补充一些新的理论和其它领域中的新技术知识，扩大眼界，开阔思路，推动行业发展，为四化建设做出应有的贡献。

作者在编写时力求理论联系实际，取材上深度广度适宜，文字上深入浅出，便于自学，以期读者阅读后有所收获有所提高。

由于我们的知识面不广，在选题方面和编写内容方面可

能还有不恰当之处。希望广大读者提出宝贵意见，以便在第二批丛书的选题方面和编写方面有所改进。

中国机械工程学会热处理学会
《金属热处理丛书》编委会

前 言

表面沉积技术是材料表面性能优化行之有效的技术。其中的离子沉积技术发展很快。利用表面技术在宇航、核能材料上沉积防护层；制备光学膜、光电膜、磁记录膜、电介质膜、装饰膜；在工模具表面沉积氮化钛等超硬涂层，可以提高刀具寿命。这一技术受到了国内外金属材料 and 热处理专业的科技工作者的重视，国内外已取得了显著成效。为促进我国表面沉积技术的发展，中国机械工程学会热处理学会和机械工业新技术交易中心委托北京联合大学机械工程学院王福贞负责于1986年8月举办《离子气相沉积讲座》。讲座期间聘请了国内十七名专家讲课，并编写了讲义。任课教师及所讲授的内容是：引言—中国有色金属研究总院周立；真空物理—北京联合大学机械工程学院张云汉；低温等离子体物理—王福贞；化学气相沉积—北京钢铁学院曹志荣；辉光放电型离子镀—王福贞和武汉材料保护研究所周福堂；空心阳极离子镀—北京仪器厂高汉三；冷弧阴极离子镀—机械委自动化研究所田大準；多弧离子镀—北京工业学院王殿儒；磁控溅射—北京仪器厂王怡德和上海机械制造工艺研究所孙洪斌；等离子体化学气相沉积—青岛化工学院李世直；涂层的性能测试—清华大学核能所张纯；涂层的晶体结构分析—大连工学院王斐杰；涂层的表面和界面的组织、成分分析—中国科学院金属研究所闻立时；任课专家还有那振兴、杜雪春、张菊梅等同志。

本书是在原讲课讲义的基础上由王福贞、闻立时重新整理、改写和编著的。王福贞负责编著第一章、第二章，闻立时负责编著第三章。全书由大连工学院陈宝清主审。

表面沉积技术是跨学科的新技术，编著者水平有限，书中会有错误和不足之处，希望同行专家和广大读者批评指正。本书重写后未经各位主讲专家审阅，有误之处由编著者负责。

在此向曾经为《离子气相沉积讲座》讲课及做过贡献的同志和为本书提供了资料的厂家致以衷心谢意。

编著者

1987年3月

目 录

引言	1
第一章 离子沉积技术的物理基础	7
一、真空物理基础	7
(一) 真空的基本概念	7
(二) 气体分子运动论	9
(三) 分子运动的平均自由程	12
(四) 气体分子和表面的作用	16
二、低温等离子体物理基础	24
(一) 低温等离子体物理概述	24
(二) 低气压气体放电	27
(三) 气体放电发展过程	46
(四) 辉光放电特性	55
(五) 弧光放电特性	63
(六) 带电粒子与表面的作用	79
(七) 带电粒子在电磁场中的运动	83
第二章 各种表面沉积技术	92
一、氮化钛等超硬涂层	92
(一) 沉积超硬涂层技术的发展概况	92
(二) 超硬涂层的类型	93
(三) 超硬涂层的作用	95
二、化学气相沉积(CVD)	98
(一) 绪言	98
(二) CVD技术在机械工业中的应用	98
(三) CVD的一般原理和技术	101
三、物理气相沉积(PVD)	114

(一) 真空蒸镀	114
(二) 离子镀	128
(三) 磁控溅射	168
(四) 物理气相沉积工艺过程	186
四、等离子体化学气相沉积(PCVD)	189
(一) 等离子体发生过程	190
(二) 等离子体中的化学反应	195
(三) 等离子体化学气相沉积装置	199
(四) 等离子体化学气相沉积工艺过程	201
第三章 镀层的质量检测	205
一、镀层的性能测试	205
(一) 镀层厚度的测量	205
(二) 镀层结合强度的测量	208
(三) 镀层硬度的测量	212
(四) 镀层应力的测量	216
(五) 镀层孔隙率的测量	219
(六) 氮化钛色泽的测定	223
二、镀层显微结构的分析	231
(一) 微观组织形貌观察	234
(二) 微区化学成分分析	236
(三) 微区晶体结构分析	241
(四) 镀层的电子结构分析	243
三、镀层的显微组织和沉积工艺参数的关系	244
四、镀层的性能—结构—工艺关系	260
附录	
国内外刀具超硬涂层镀膜设备主要参数和性能指标	269

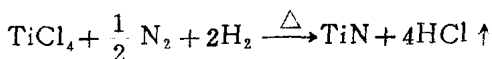
引 言

材料、能源和信息工程是近代社会的三大支柱。随着微电子学、宇航、太阳能、超导、激光、核技术等现代科学技术的发展和工业自动化的需要，到本世纪末材料科学将面临着新的挑战。材料科学今后除了继续开拓新物资源之外，还将采用工程塑料，精密陶瓷等金属代用材料和发展表面性能优化的新技术。值得人们重视的是表面性能优化技术已被工业发达国家列为今后工业发展技术的新重点。材料表面科学的发展将使零件寿命提高，减缓材料的腐蚀速度，缩小元件尺寸等，其总的效果是减少材料的消耗、节约能源。因此，在当今产品向轻薄短小方向发展的时代，发展材料科学比发展能源具有更大的现实意义。

近年来表面技术不断发展，新的表面技术层出不穷，表面气相沉积技术是其中发展较迅速、沉积技术类型丰富多彩、应用范围越来越广泛的表面涂覆新技术。表面沉积技术包括：化学气相沉积（Chemical Vapor Deposition，缩写为CVD）；物理气相沉积（Physical Vapor Deposition，缩写为PVD）；等离子体化学气相沉积（Plasma Chemical Vapor Deposition，缩写为PCVD）。

CVD是利用气相物质的热分解、热合成或化学传输等过程，在固体表面上生成固态沉积层的过程。在以上三种气相沉积技术中CVD的历史最长，近二十年来发展较快。在沉积单晶膜、光导纤维、微波器件、耐磨涂层、防护涂层等

方面发挥了重要作用。这一技术是靠热激活的过程，因此沉积温度较高。若按下式沉积氮化钛时，沉积温度为1000℃左右。



PCVD技术是将气体放电等离子体技术应用于CVD中，促进了化学反应过程，从而降低了化学气相沉积的温度，可以扩大化学气相沉积的应用范围。如直流等离子体化学气相沉积采用以上反应式中的原料气时，可以在500~600℃获得TiN涂层。因此，PCVD适用于高速钢刀具的表面强化。

PVD是利用热蒸发或辉光放电、弧光放电等物理过程，在基材表面沉积所需涂层的技术。分为真空蒸发镀 (Vacuum Evaporation)；真空溅射镀 (Vacuum Sputtering)；离子镀 (Ion Plating)。

在PVD中各种放电类型的离子镀，如：辉光放电型离子镀、弧光放电型离子镀；各种型式的磁控溅射，如：平面磁控、同轴磁控和S枪型磁控溅射等如雨后春笋般地相应而出。这些技术和PCVD一样都是在低气压气体放电等离子体环境中进行的，是靠等离子体增强的沉积技术，因此统称为离子气相沉积。

各种型式的离子气相沉积技术的主要工艺参数如表1所列。可以预计这一技术在本世纪末会得到更加迅猛发展，以迎接现代科学技术发展所面临的挑战。本书中重点介绍离子沉积技术。低气压气体放电技术在气相沉积领域中的应用是气相沉积技术近十年来迅速发展的关键，真空物理和低气压气体放电产生的低温等离子体物理是离子气相沉积的理论基础。因此，在介绍各种离子气相沉积技术之前，先讨论有关基础

理论，以便于理解各种离子气相沉积的原理、工艺特点、各种技术的差异及优缺点；有利于操作人员掌握工艺过程和控制涂层的质量。

真空技术的发展，表面科学与表面分析技术水平的不断提高，推动了离子气相沉积技术的发展。过去表面科学的研究远落后于体相研究，主要是因为得不到洁净的表面，当超高真空技术使真空度达 10^{-6} Pa以后，使表面分析技术得到了迅速发展。从可以分析涂层的界面及表面的成分、晶体结构、组织形貌，到表面原子几何结构和电子几何结构、电子的能态分布，甚至到表面数Å层内的原子信息、电子信息，促进人们对表面认识的深入。这些技术的发展，对第五代电子计算机用的超大规模集成电路，对材料表面腐蚀过程和防蚀层、耐磨层的研究都会产生进一步推动作用。本书将介绍各种表面分析和测试技术在研究表面沉积涂层质量方面应用的实例和应用前景。

气相沉积技术能够沉积的涂层材料是广泛的。可以是纯金属W、Mo、Ta、Al、Ti等，也可以是无机化合物，如：TiN、TiC、 Al_2O_3 、 Nb_3Ga 、 In_2O_3 、GaAs等。可以沉积多晶膜，也可气相外延单晶体、微晶、甚至金属胡须。

气相沉积，尤其是物理气相沉积所适应的基材也是多种多样的，可以是金属，也可以是碳纤维、陶瓷、工程塑料、玻璃等。因此，气相沉积的应用范围是相当广泛的。现将表面气相沉积应用范围列入表2中^[2~10]。

为适应新技术、高技术对材料性能不断提出的新要求，将会进一步采用双靶、双蒸发源等技术制备合金涂层、复合涂层；采用激光蒸发、离子束代替原子型粒子进行沉积，以获得高纯涂层和表面合金化处理。为此，离子气相沉积技术

表 1 离子沉积技术分类及工艺特点

分 类	名 称	放电特点激励方式	基板电压 (V)	气 压 (Pa)	粒 子 能 量 (eV)
真 空 蒸 发	电阻蒸发镀膜	—	0	$10^{-7} \sim 10^{-3}$	$0.04 \sim 1$
	电子束蒸发镀膜	—	0	$10^{-7} \sim 10^{-3}$	$0.04 \sim 1$
离 子 镀	直流二极离子镀膜	直流辉光放电	10^3	$10^1 \sim 10^0$	$10 \sim 10^3$
	直流三极离子镀膜	弧光放电 + 辉光放电	10^3	$10^0 \sim 10^{-1}$	$10 \sim 10^3$
	热阴极离子镀膜	热电子 + 弧光 + 辉光放电	10^3	$10^0 \sim 10^{-1}$	$10 \sim 10^3$
	射频离子镀膜	射频辉光	$10^3, 13.56\text{MHz}$	$10^0 \sim 10^{-1}$	$10 \sim 10^3$
	集团离子束离子镀膜	热电子 + 直流辉光	10^3	$10^0 \sim 10^{-2}$	$10 \sim 1$
弧 光	空心阴极离子镀膜	热空心阴极弧光放电	$20 \sim 50$	$10^0 \sim 10^{-1}$	$10 \sim 10^2$
	冷弧阴极离子镀膜	冷阴极弧光放电	$20 \sim 50$	$10^0 \sim 10^{-1}$	$10 \sim 10^2$

型	热灯丝等离子弧离子镀膜 多弧离子镀膜	热电子弧光放电 场致发射冷阴极弧光	20~50 20~50	$10^0 \sim 10^{-1}$ $10^0 \sim 10^{-1}$	$10^0 \sim 10^2$ $10^0 \sim 10^2$
溅射镀膜	二极溅射	直流辉光放电	0	$10^1 \sim 10^0$	<30
	三极溅射	热电子+辉光放电	0	$10^0 \sim 10^{-1}$	<30
	四极溅射	热电子+磁场+辉光放电	0	$10^0 \sim 10^{-1}$	<30
	磁控溅射	正交电磁场+辉光放电	0~200	$10^0 \sim 10^{-2}$	<10 ²
	平面靶	正交电磁场+辉光放电	0~200	$10^0 \sim 10^{-2}$	<10 ²
	同轴靶	正交电磁场+辉光放电	0~200	$10^0 \sim 10^{-2}$	<10 ²
	S-枪	正交电磁场+辉光放电	0~200	$10^0 \sim 10^{-2}$	<10 ²
	对靶	正交电磁场+辉光放电	0~200	$10^0 \sim 10^{-2}$	<10 ²
	射频溅射	射频辉光放电	0~10 ³	$10^0 \sim 10^{-2}$	<30
	磁控溅射离子镀膜	正交电磁场+辉光放电	10 ³	$10^0 \sim 10^{-2}$	$10^0 \sim 10^3$
等离子体化学气相沉积	直流PCVD	直流辉光放电	10 ³	$10^3 \sim 10^2$	1~10 ²
	射频PCVD	射频辉光放电	10 ³	$10^3 \sim 10^2$	1~10 ²
	微波PCVD	微波放电	10 ²	$10^2 \sim 10^1$	1~10 ²

表 2 气相沉积涂层及其应用范围

涂层材料	应用范围
TiN TiC	装饰品仿金镀层, 刀具、模具耐磨超硬涂层, 无油润滑减摩层, 核燃料炉第一壁防护层
SiC Si ₃ N ₄	电子质膜、放射性材料防护层, 炉用加热器抗氧化层, 耐磨超硬涂层
Nb ₃ Ge, Nb ₃ Se	超导复合材料, 太阳能选择吸收膜
Al	反光膜, 光电膜, 宇航等零件耐蚀膜
M-Cr-Al-Y	汽轮机叶片抗氧化涂层
BC, W	火箭喷管抗氧化涂层
Au, Ag, MoS ₂	高温、无油润滑涂层
Y-Ba-Cu-O Er-Ba-Cu-O	超导涂层
Al ₂ O ₃	光学保护膜, 超硬涂层
Co-Ni	磁记录膜
H:α-Si	太阳能电池的光电转换膜
Zr+ZrCx	太阳能集光器

将会在太阳能利用、超导纤维、催化技术、耐蚀防护、工模具表面强化及制备各种声光、光电器件、磁盘等方面发挥更大的作用。

本书做为一种金属热处理丛书, 因此主要以沉积超硬涂层和耐蚀涂层为例, 综述各种沉积氮化钛涂层的工艺、设备及发展动向。

第一章 离子沉积技术的物理基础

由表1可知，各种离子沉积技术的工作气压多数在 $10^2 \sim 10^{-1}$ Pa的低气压条件下进行的。所采用的放电方式有直流辉光放电、射频辉光放电、热阴极弧光放电和冷阴极弧光放电，均属低气压气体放电范畴，所获得的低温等离子体使气体和涂层原子电离，产生高能电子、高能离子和高能中性原子。可以改善涂层的组织、结构、附着力，促进化学反应过程，有利于化合物涂层的形成。因此，了解气体分子在真空中的运动规律，了解等离子体形成过程、各种气体放电方式的特点和电磁场对等离子体的作用等对掌握离子沉积技术和控制涂层质量是非常必要的。

一、真空物理基础

(一) 真空的基本概念

1. 真空的基本过程

“真空”是相对的而不是绝对的。如在标准状态下， 0°C ，1标准大气压下每立方厘米有 2.687×10^{19} 个气体分子，而在超高真空极限 $10^{-11} \sim 10^{-12}$ Pa压强下，每立方厘米中仍有33~330个气体分子，可见“真空”并不空。

从事真空技术的工作人员所遇到的真空系统如图1-1所示。真空容器中的气体分子经真空管道由泵口排出。室内真空度由真空计测量。同时器壁吸附和溶解的气体不断解析，各密封点不断渗漏进少量气体。要得到预期真空度，一方面改善

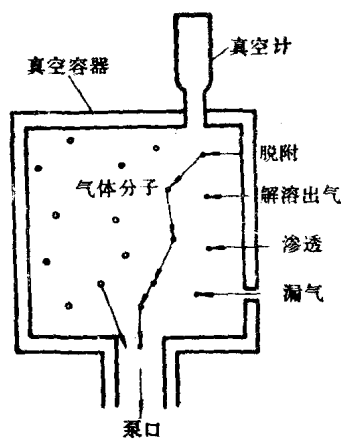


图1-1 典型真空系统示意图

来衡量容器达到真空的程度，称为真空度。我国法定计量单位中真空度的单位为帕斯卡，用Pa表示。过去常用的表示真空度的单位有以下几种：

(1) 毫米汞柱：用mmHg表示。指在0℃，1毫米水银柱作用在单位面积上的力。原把北纬45°海平面处的760毫米水银柱高定为一个标准大气压，后考虑自然界的对该地区气压的影响，目前国际物理标准大气压定义为在0℃，水银比重 $\rho=13.5951\text{g/cm}^3$ ，重力加速度 $g=980.665\text{cm/s}^2$ 时，760毫米水银柱所产生的压强为1标准大气压，用atm表示。

$$1\text{标准大气压atm}=760\text{mm}\times 13.5951\text{g/cm}^3 \\ \times 980.665\text{cm/s}^2=1013250\text{dyn/cm}^2.$$

(2) 托：用Torr表示。

$$1\text{Torr}=1/760\text{atm}$$

(3) 微巴：用 μbar 表示。

$$1\mu\text{bar}=1\text{dyn/cm}^2=7.5006\times 10^{-4}\text{Torr}$$

真空泵的抽气能力，一方面应尽量减少以上几种“气源”。

真空物理将研究气体分子的运动规律；管导对流体的阻力及气体分子与表面的作用等。

2. 真空度测量单位

真空容器内气体分子时刻对器壁进行弹性碰撞，即产生气体压强。气压的大小在标准状态下和气体分子密度有关，因此，用测定气体压强的方法来

(4) 工程大气压：用at表示。

(5) 英制单位：用英寸汞柱和普西两种单位。

各种真空度单位间的换算关系如表1-1所列。

表 1-1 压强单位换算表

	帕 (Pa)	托 (Torr)	微巴 (μ bar)	物理大气 压(atm)	工程大气 压(at)	英寸汞柱 (inch Hg)	普西 (psi)
1帕	1	7.5006×10^{-3}	10	9.869×10^{-6}	1.0197×10^{-5}	2.9530×10^{-4}	1.4503×10^{-4}
1托	1.3332×10^2	1	1.3332×10^3	1.3158×10^{-3}	1.3595×10^{-3}	3.9370×10^{-2}	1.9337×10^{-2}
1微巴	10^{-1}	7.5006×10^{-4}	1	9.8692×10^{-7}	1.0197×10^{-6}	29.9530×10^{-5}	1.4503×10^{-5}
1物理 大气压	1.0133×10^5	760.00	1.0133×10^6	1	1.0332	29.921	14.695
1工程 大气压	9.8067×10^4	735.56	9.8067×10^5	9.6784×10^{-1}	1	28.959	14.223
1英寸 汞柱	3.3864×10^3	25.400	3.3864×10^4	3.8421×10^{-2}	3.4532×10^{-2}	1	0.49115
1普西	6.8948×10^3	51.715	6.8748×10^4	6.8046×10^{-2}	7.0307×10^{-2}	2.0360	1

(二) 气体分子运动论

气体分子运动论是真空物理的基本内容，研究真空容器中气体分子运动的规律。

1. 理想气体状态方程

真空中的气体一般视为理想气体，在平衡状态服从理想气体状态方程：

$$PV = \frac{m}{\mu} RT \quad (1-1)$$

式中 P ——气体压强 (Pa)；

V ——气体体积 (m^3)；

m ——气体质量 (kg)；